

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-95249

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日
C 08 L 33/12	L H Z	7167-4J	
C 08 F 220/14	M M E	8620-4J	
C 08 K 5/52	C A E		
// C 08 F 230/02	M N S	8620-4J	
(C 08 F 220/14 230:02)			

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-241105

⑰ 出 願 昭61(1986)10月9日

⑱ 発 明 者 佐 藤 文 男 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑳ 代 理 人 弁理士 土 屋 勝

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. メチルメタクリレート単位70～95重量%
および

式

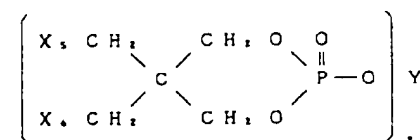
$$C X_1 X_2 - C X_3 P \begin{matrix} O \\ || \\ (OCH_2 R X_4) \end{matrix}$$

(式中、Rは $-C_n H_{2n}-$ (nは1、2又は3)
を表わし、 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれHまたはCl
を表わし、 X_4 はClまたはBrを表わす。)

で示されるビスアルキルビニルホスホネート化合物
単位30～5重量%からなる共重合体(A)を
主成分とする難燃性樹脂組成物。

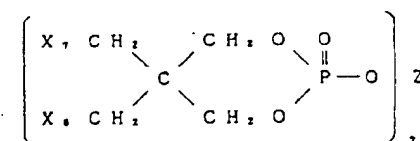
2. ビスアルキルビニルホスホネート化合物が
ビス(β-クロロエチル)ビニルホスホネートで
ある特許請求の範囲第1項記載の難燃性樹脂組成
物。

3. 共重合体(A)70～95重量部、
式



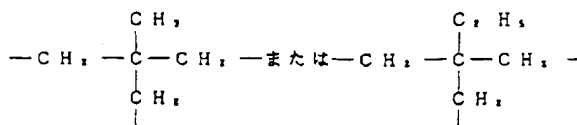
(式中、 X_1 、および X_2 はそれぞれH、Brま
たはClを表わし、Yは $-CH_2, CH_2-$ 、
 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)-$ 、
 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_2, Cl)-, CH_2-$ 、
—または $-CH_2-C(CH_2, Br)-, CH_2-$
を表わす。)

または
式



(式中、 X_1 、および X_2 はそれぞれH、Brま

たはC₂を表わし、Zは、



を表わす。）

で示され、融点が90～210℃の化合物(B)の少なくとも1種0～15重量部および融点が90～210℃の臭素化芳香族化合物(C)の少なくとも1種0～25重量部からなり、共重合体(A)、化合物(B)および臭素化芳香族化合物(C)の合計が100重量部である特許請求の範囲第1項記載の難燃性樹脂組成物。

4、共重合体(A)、化合物(B)および臭素化芳香族化合物(C)の割合がそれぞれ70～95重量部、2～15重量部および3～20重量部である特許請求の範囲第3項記載の難燃性樹脂組成物。

5、臭素化芳香族化合物(C)が、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ビスフェニルオキシドおよびこれらの誘導体からなる群から選ばれた少

な耐候性、良好な機械的性質および耐熱性により、照明材料、看板、ディスプレイ、建築材料、電気電子機器部品、OA機器部品、自動車部品等に広く使用されているが、易燃性であるためにその応用分野が制限されている。

メタクリル樹脂に添加型難燃剤としてある種の有機リン酸エステルを添加することにより難燃性を付与できることは既に知られている。しかし、これらの有機リン酸エステルは一般に可塑化作用を有し、得られるメタクリル樹脂成形物の熱変形温度を著しく低下させるとともに機械的強度をも大きく低下させる等成形物の物性に悪影響を与え、その上に200℃以上の恒温での成形時には著しく着色する等成形性に対しても問題を有していた。また、得られる樹脂組成物の吸水性が添加された有機リン酸エステルに起因して著しく増大するため、この組成物を用いた難燃性成形物は、例えば屋外で使用した場合には、吸水して変形したり、クレーズが発生し、これがしばしば問題となっていた。さらにこれらの有機リン酸エステルは多く

なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第3項記載の難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた透明性と機械的性質を有し、成形性の良好な難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

(発明の概要)

本発明は難燃性樹脂組成物において、メチルメタクリレート単量体と特定種のビニルホスホネート単量体とを共重合させて得られた共重合体を主成分として含有するようにしたものであるため、メタクリル樹脂が本来有する優れた性質を損なうことなく、難燃性の優れた樹脂組成物を得ることができるようにしたものである。

(従来の技術および発明が解決しようとする問題点)

メタクリル樹脂は、その卓越した透明性、優れ

は室温で液体であり、樹脂とのブレンドや押出しの段階で取扱い難いという操作上の問題もあった。

一方、その他の添加型難燃剤として、ハロゲン系難燃剤、特に臭素化芳香族化合物が多種市販されている。しかし、これらの難燃剤はメタクリル樹脂に添加した場合に難燃化効果が前述した有機リン酸エステル化合物より劣り、多量の添加を要するため成形物の機械的強度や耐熱性を著しく低下させる。スチレン系樹脂が比較的少量の臭素化芳香族化合物の添加により難燃化できるのに対し、このようにメタクリル系樹脂の難燃化が困難なことは、メタクリル系樹脂の一つの欠点とされてきた。

ハロゲンあるいはリンを含有する難燃性付与剤は、単にその物質中のハロゲンあるいはリンの含有量が高ければ難燃性付与性が大であるとは限らず、また、最終製品である樹脂組成物中のハロゲンあるいはリンの存在量が多ければ効果も大であるとは限らない。更に化合物を構成する原子の種類や数が同じであっても構造が異なればまた難燃

化効果も異なり、一概には難燃性付与の効果予測することができない。難燃性は複雑な要因が絡みあった総合的な結果として得られるものであり、従って幾つかの異なった難燃性付与剤を組合せて用いることにより予想外の難燃化効果が発揮されることがある。

一方、メチルメタクリレートと難燃性単量体を共重合させる方法もいくつか提案されているが、耐熱性が大幅に低下したり、あるいは吸水性が大きくなったり、着色したりして満足すべき樹脂組成物が得られていないのが現状である。

また、透明な樹脂を扱う場合、樹脂の着色は商品価値に大きな影響を与える。この着色の程度についても難燃性の付与の場合と同様、あるいはそれ以上に複雑な要因が絡みあっていると考えられ、特定の添加剤の組合せが予想外の効果を生む場合がある。

本発明の目的は、従来の難燃化アクリル樹脂の上述の欠点を改修し、優れた透明性と機械的性質と良好な成形加工性を有する難燃化された熱可塑

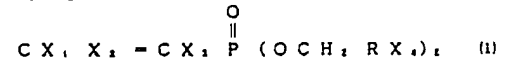
性樹脂組成物を得ることにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はかかる状況に鑑み、優れた透明性と機械的性質を有し、成形性の良好な難燃性樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はメチルメタクリレート単位 70～95重量%および

式(1)



(式中、Rは-C、H、- (nは1、2又は3)

を表わし、X₁、X₂はそれぞれHまたはClを表わし、X_nはCまたはBrを表わす。)

で示されるビスアルキルビニルホスホネート化合物単位 30～5重量%からなる共重合体(A)を主成分とする難燃性樹脂組成物である。

本発明で用いられる共重合体(A)は、メチルメタクリレート単位および前記式(1)のビスアルキルビニルホスホネート単量体単位の各成分を

塊状、懸濁等、従来公知の各種の方法で共重合させて得られる。

この共重合体(A)は、25℃のクロロホルム中で測定した固有粘度(η)が0.03～0.1 dl/gの範囲のものが好ましい。

共重合体(A)中のメチルメタクリレート単位が70重量%未満では得られる難燃性樹脂組成物の光学的、機械的性質及び耐熱性の低下が認められ好ましくなく、一方、95重量%を越えると流動性、すなわち加工性が低下し、また添加型難燃剤を多量に併用する必要が生じ、物性が低下しやすく好ましくない。

前記式(1)の化合物としてはビス(β-クロロエチル)ビニルホスホネートが特に好ましく、その他にビス(β-クロロプロピル)ビニルホスホネート、ビス(β-クロロエチル)2-クロロビニルホスホネート、ビス(β-ブromoエチル)ビニルホスホネート、ビス(β-クロロエチル)2,2-ジクロロビニルホスホネート等が挙げられる。

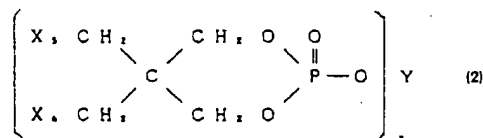
共重合体(A)には共重合可能な他の単量体を

20重量%以下加えることができる。この共重合性単量体としては、α-メチルスチレン；メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル単量体；桂皮酸メチル、クロトン酸メチル等の不飽和酸エステル類；無水マレイン酸等の酸無水物；N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(o-クロロフェニルマレイミド)、N-エチルマレイミド等のマレイミド類；等を単独でまたは組合せて用いることができる。また、これらの樹脂をポリマー反応によりイミド化した樹脂、あるいはゴム変性した樹脂も用いることができる。

前記共重合体(A)は単独でも充分な難燃性を有するが、必要に応じて少量の添加型難燃剤を併用することができ、これにより透明性と機械的性質が極めてすぐれた難燃性樹脂組成物を得ること

ができる。すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物は好ましくは、共重合体 (A) 70～95重量部、

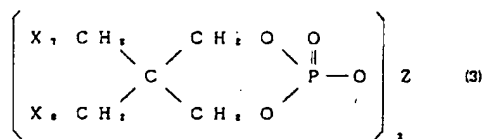
式 (2)



(式中、X、およびX₂はそれぞれH、BrまたはC≡を表わし、Yは—CH₂—CH₂—、—(CH₂)₂—、—CH₂—C(CH₂)₂—、—CH₂—、—CH₂—C(CH₂·C≡)·CH₂—、または—CH₂—C(CH₂·Br)·CH₂—を表わす。)

または

式 (3)

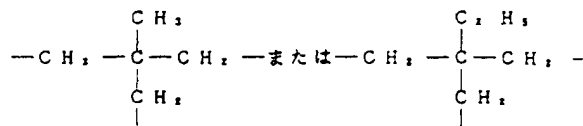


前記式 (1) または (2) で示される化合物 (B) のなかには、米国特許第4,458,045号に開示されているように、ポリメチルメタクリレートに配合すると透明性のよい樹脂を与えるものがあることが知られている。しかし、一般にはこれらを単独で配合使用すると、着色したり、吸水性が大きくなったり、あるいは成形加工時の流動性が悪化する等の問題がある。

本発明の好ましい1例として前記共重合体 (A) に対して前記化合物 (B) を配合すると、メタクリル樹脂に配合するよりもより少ない配合量で難燃化が達成できる。

化合物 (B) を用いる場合、その融点が90℃未満であると、得られた樹脂組成物の耐熱性が低下したり、樹脂表面に粘着性が発現しやすく、また、ドライブレンドにより混合した配合物を押出す段階で、吐出不安定や、ベントアップ、さらには食い込み不良等の問題が生じて好ましくない。一方、融点が210℃を超えると共重合体 (A) との相溶性が低下する傾向が認められ、得られた

(式中、X、およびX₂はそれぞれH、BrまたはC≡を表わし、Zは、



を表わす。)

で示され、融点が90～210℃、好ましくは100～200℃の化合物 (B) の少なくとも1種0～15重量部および融点が90～210℃、好ましくは100～190℃の臭素化芳香族化合物 (C) の少なくとも1種0～25重量部からなり、共重合体 (A)、化合物 (B) および臭素化芳香族化合物 (C) の合計が100重量部であり、より好ましくは (A) (B) および (C) の割合がそれぞれ70～95重量部、2～15重量部および3～20重量部である。

共重合体 (A) が、70重量部未満では得られる樹脂成形物の表面硬度が低く、耐薬品性が低下する傾向があり、機械的強度の低下も比較的大きくなる。

難燃性樹脂組成物の光学的性質が低下するので好ましくない。

化合物 (B) を用いる場合、その量が得られる全樹脂組成物100重量部中2重量部未満では難燃化効果が低く、また、15重量部を超えると着色が著しくなり、吸水性も大きくなる傾向がある。

本発明の目的は、必要に応じて添加される難燃剤の例として化合物 (B) を使用することにより達成できるが、難燃剤の入手の容易さや価格等を考慮した工業的生産を考えた場合には、前記化合物 (B) 以外の難燃剤として臭素化合物芳香族化合物 (C) を化合物 (B) と併用することもまた単独で用いることもできる。この臭素化芳香族化合物 (C) としては、テトラブロモビスフェノール A、その誘導体および臭素化ビフェニルオキシド類がその代表例として挙げられ、これらの1種以上が使用できる。

臭素化芳香族化合物 (C) を配合する場合には、添加量が25重量部を超えると得られる樹脂組成物の機械的強度が低下するので好ましくない。

このように化合物(B)の代わりに臭素化芳香族化合物(C)を用いてもほぼ同等の難燃効果が維持できる。これらの臭素化芳香族化合物(C)は、その融点が前記で規定した範囲にあることが本発明の光学的性質および機械的性質の優れた難燃性樹脂組成物を得るために適当であり、その理由は化合物(B)の場合と同じである。

なお、化合物(B)および臭素化芳香族化合物(C)は、製造方法によっては単一の化合物ではなく副生成物を含む場合がある。このような場合には、これらの化合物はその融点が実質的に前記に規定される範囲内に入るように精製等の処理をして用いられる。

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、離型剤、安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光分散剤等の他の添加剤を少量用いることができる。特に添加型の離型剤すなわち、化合物(B)および/または臭素化芳香族化合物(C)を併用する場合には安定剤として、融点が40〜210℃のホスファイト化合物を樹脂組成物1

00重量部に対し0.05〜3重量部の範囲で用いると、前記難燃剤との相乗効果が発揮でき、かつ着色も少なくすることができるのでより好ましく、3重量部を超えて用いると機械的性質が低下するので好ましくない。融点が40℃未満のホスファイト化合物を多量に配合すると得られる樹脂組成物の表面が粘着性を帯び、また、200℃を超えるホスファイト化合物は相溶性が悪く、得られる樹脂組成物の透明性が低下し好ましくない。

好ましいホスファイト化合物の一部を下記に例示するが、これらに限定されるものではない。

ペンタエリスリトール水添加ビスフェノールAトリフェニルホスファイト重合体(既存化学物質 7-1900、mp. 98℃、城北化学工業特製、JPH-3800)、

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(mp. 170〜190℃、アデカア-ガス化学特製、mark 2112)、

水添加ビスフェノールAホスファイトポリマー(mp. 70〜80℃、城北化学工業特製、HBP)、

ビスフェノールAペンタエリスリトールホスファイト(mp. 98℃、城北化学工業特製、JPP-3300)、

アリルジホスファイト(mp. 110〜120℃、アデカア-ガス化学特製、mark PEP-2)、

ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト(mp. 40〜50℃、既存化学物質 5-1081城北化学工業特製、JPP-2000、アデカア-ガス化学特製、mark PEP-8)、

共重合体(A)に化合物(B)、臭素化芳香族化合物(C)およびホスファイト化合物を添加する方法としては種々の方法が採用できるが、各成分の融点が比較的近い範囲のものを使用しているので、タンブラーあるいはヘンシェルミキサーで混合し、押出機により均一に混合する方法が最も簡便であり生産性にも優れている。なお、添加の方法としてその他に熱ロールやバンバリーミキサー等も用いることができる。また、共重合体(A)を製造するための単量体中に化合物(B)、および/または臭素化芳香族化合物(C)を溶解し、塊状あるいは懸濁重合により目的の樹脂組成物を得ることもできる。

塊状あるいは懸濁重合により目的の樹脂組成物を得ることもできる。

(発明の効果)

本発明により得られる樹脂組成物は、難燃性および光学的、機械的性質に優れているため、電子電気部品、OA機器部品、自動車部品、建築材料、看板、グレージング材料等の用途に有用である。

(実施例)

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、以下の記載において部は重量部を示す。

実施例における特性評価は下記の方法に基づいて行った。

(1) 引張強度と伸度

A S T M - D - 6 3 8

(2) アイゾット衝撃強度

A S T M - D - 2 5 6 (ミルドノッチ)

(3) 耐熱変形性

熱変形温度 (HDT) (°C)

ASTM-D-648

(4) 全光線透過率と曇価

ASTM-D-1003 (板厚 2 mm)

(5) 固有粘度

25°C のクロロホルム中で測定し求めた。

(6) 射出成形板の色調および透明性

目視により求めた。

(7) 耐候性

加速暴露試験 240 時間、スガ製耐候機で温度 60°C で、カーボンアーク灯、1 時間当たり 12 分間降雨の条件で実施した。

(8) 燃焼性

米国 U.S. 規格 Subject 94 に準拠した垂直法により評価した。

試験片の厚みは 1.5 mm または 3 mm とした。

(9) 化合物の組成分析

リンはモリブデンブルーによる吸光度法により、塩素および臭素はロダン水銀による吸光度法により常法に従って測定した。

製造例

共重合体及び重合体の製造:

後記の実施例に用いる共重合体 (A-1) ~ (A-3) 並びに後記の比較例に用いる共重合体 (D) 及び重合体 (E) を次のようにして製造した。

内容積 5 L の攪拌機付重合釜に脱イオン水 3 kg、分散剤としてメチルメタクリレートと 2-スルホエチルメタクリレートのナトリウム塩との共重合体 0.3 g および硫酸ナトリウム 9 g を仕込んだ。次いで、下記第 1 表に示した組成の単量体含有混合物 1.5 kg を加え、窒素をバブリングさせ実質的に酸素をのぞき、80°C で懸濁重合させ、ピーク温度を確認した後に 95°C で 30 分間熱処理を行い、冷却、洗浄、乾燥してビーズ状の共重合体及び重合体を得た。

(以下余白、次頁につづく。)

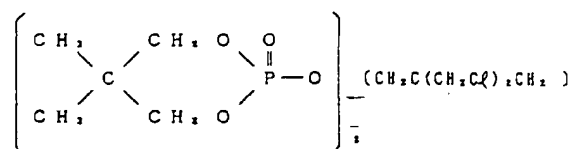
第 1 表

単量体含有混合物の組成 (部)	A-1	A-2	A-3	D	E
メチルメタクリレート	9.0	7.7	7.0	6.5	100
ビス (β-クロロエチル) ビニルホスホネート	1.0	2.3	1.0	3.5	—
α-メチルスチレン	—	—	7	—	—
N-オキシシロキシルマレイミド	—	—	1.3	—	—
ノ-オクチルメルカプタン	0.22	0.25	0.05	0.2	0.22
アゾビスイソノブチロニトリル	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1
共重合体の固有粘度 (g/g)	0.056	0.051	0.045	—	—

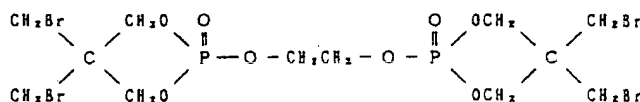
化合物 (B) の製造:

米国特許第 4,458,045 号の記載に従って、下記の化合物 (B-1) および (B-2) を製造した。

(B-1)



(B-2)



これら化合物 (B-1) および (B-2) の融点並びにリンおよびハロゲン原子の含有量を測定し、結果を第 2 表に示した。

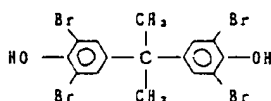
第 2 表

	融 点 (℃)	リン含有量 (%)	塩素含有量 (%)	臭素含有量 (%)
B-1	183~188	13.2	15.1	—
B-2	152~155	9.1	—	47.3

臭素化芳香族化合物 (C) :

下記の市販品をそのまま用いた。

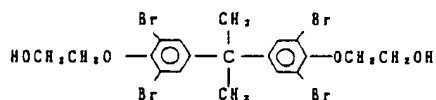
(C-1) テトラブロモビスフェノール A



mp. 178~181℃、ファイヤーガード 2000

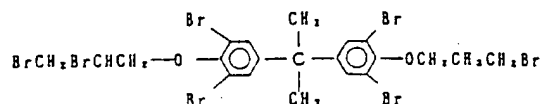
帝人化成製

(C-2)



mp. 115~118℃、APR-1011、旭硝子製

(C-3)

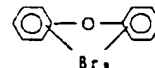


mp. 90~105℃、ファイヤーガード 3100

帝人化成製

(C-4) オクタブロモジフェニルオキシド

mp. 90~105℃



PR-1208 ブロミンコンパ

ウンズリミテッド製

実施例 1~3 および比較例 1~3

第 3 表に示した割合で各成分を配合し、タンブラーで混合した後、池貝鉄工製二軸押出機 (PCM-30) を用い、第 3 表に示したシリンダー温度およびベント圧 5~10 mmHg で押し、ペレット化した。

このペレットを日本製鋼所製 V-17-65 型スクリー式自動射出成形機を用い、第 3 表に示

すシリンダー温度および金型温度 60℃ で射出成形し、得られた各種試験片を評価に用いた。評価結果を第 4 表に示した。

(以下余白、次頁につづく。)

第 3 表

配合割合(部)	共重合体(A)又は(D)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	重合体(E)	(A-2)/100	(A-1)/90	(A-3)/85	(D)/100	—
	化合物(B)	—	—	—	—	90
	臭素化芳香族化合物(C)	—	(B-1)/5	(B-1)/5	—	(B-1)/5
	ステアリン酸モノグリセリド	—	(C-3)/5	(C-1)/10	—	(C-3)/5
	ホスファイト系安定剤	0.2	—	—	0.2	—
	—	—	0.5 ⁽¹⁾	0.5 ⁽²⁾	—	0.5 ⁽¹⁾
シリンダー温度℃	押出機	230	235	235	220	240
	射出成形機	230	235	235	220	240

(1) PEP-2、(2) JPH-3800

第 4 表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
燃焼性	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
外観	無色透明	無色透明	淡黄色透明	黄色透明	無色透明
HDT(℃)	55	82	93	—	(1)

(1) 50℃以下で測定せず。
(2) V-2達成されず評価せず。

実施例4

メチルメタクリレート	78部
ビス(β-クロロエチレ)ビニル ホスホネート	10部
臭素化芳香族化合物(C-1)	12部
ラウロイルペルオキシド	0.08部
M-オクチルメルカプタン	0.35部
エアゾールOT(アメリカン シアニド社製、触媒剤)	0.01部

以上の組成からなる単量体含有混合液を、ガスケットを介して相対する各2枚の強化ガラス板で形成した数組のセルに注入し、65℃の温水中に浸漬して重合硬化させた。その後110℃の空気加熱炉中で2時間処理し、冷却後セルを取り外し、厚さ約3mmの樹脂板を得た。

この樹脂板は無色透明であり、固有粘度が0.04 dl/gであり、燃焼テストの結果はV-2レベルであった。また、この樹脂板は全光線透過率が91%、曇度が3.2%およびHDTが81℃であった。

実施例5

単量体含有混合物の組成を下記の通りとする以

代理人 土屋 勝

昭和 61 年 11 月 9 日

1. 事件の表示

昭和 61 年 特 許 願 第 241105 号

2. 発明の名称

雄蕊性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

4. 代理人

①160
 東京都新宿区西新宿1-9-18永和ビル
 東京 (03) 348-0222 番 (代表)
 ファクシミリ (03) 348-1880 番
 (6595) 弁理士 土屋 勝 (外 名)

5. 補正命令の日付（発送日）

昭和 年 月 日

6. 補正の対数

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1)、明細書第 13 頁 1 行目の「(1)または(2)」を「(2)または(3)」と補正する。
- (2)、同第 24 頁下から 8 行目の「比較例 1～3」を「比較例 1～2」と補正する。
- (3)、同第 28 頁 7 行目の「M-オクテルメルカプタン」を「ロ-オクテルメルカプタン」と補正する。

-以上-